

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 999**

51 Int. Cl.:

**C07F 13/00** (2006.01)  
**C11D 3/39** (2006.01)  
**C11D 3/395** (2006.01)  
**D21C 9/16** (2006.01)  
**D21C 9/10** (2006.01)  
**C11D 3/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2010 E 10784994 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013 EP 2507251**

54 Título: **Compuestos de tipo catalizador de blanqueo, procedimiento para su preparación y su uso**

30 Prioridad:

**05.12.2009 DE 102009057222**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**05.12.2013**

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)  
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662  
Road Town, Tortola, VG**

72 Inventor/es:

**REINHARDT, GERD y  
BEST, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 432 999 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Compuestos de tipo catalizador de blanqueo, procedimiento para su preparación y su uso

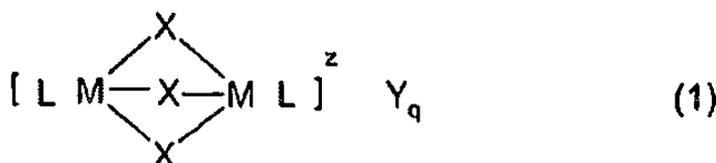
- 5 La invención se refiere a compuestos de tipo catalizador de blanqueo que contienen catalizadores de blanqueo en sí higroscópicos y materiales de soporte orgánicos, en particular sales de ácidos alquilbencenosulfónicos de cadena corta con menos de 3 átomos de carbono en la cadena de alquilo, a un procedimiento para su preparación y a su uso como catalizadores de oxidación o de blanqueo, en particular en detergentes o productos de limpieza.
- 10 En los detergentes en polvo europeos, el componente de blanqueo se basa desde hace tiempo en agentes de blanqueo que durante el lavado liberan compuestos peróxido. Estos compuestos de acción fuertemente oxidante eliminan de manera muy eficaz los más diversos tipos de manchas tales como, por ejemplo, de té, vino y frutas. En función del compuesto peróxido utilizado, la mayoría de las veces perboratos o percarbonatos, las temperaturas de lavado necesarias para el blanqueo eficaz oscilan entre 60 y 95°C. A temperaturas por debajo de 60°C, por el
- 15 contrario, disminuye intensamente la eficacia del agente de blanqueo oxigenado. Por lo tanto, por motivos económicos y ecológicos los esfuerzos están encaminados a encontrar compuestos que posibiliten un blanqueo con oxígeno, también a bajas temperaturas. Mientras que para la mejora del rendimiento de blanqueo de detergentes en tejidos textiles a bajas temperaturas se han consagrado, la mayoría de las veces, activadores de blanqueo tales como tetraacetilendiamina (TAED), nonanoiloxibencenosulfonato sódico (NOBS) o ácido
- 20 decanoiloxibenzoico (DOBA), para la limpieza de superficies duras, p. ej. en detergentes para lavavajillas, catalizadores de blanqueo encuentran aplicación de manera cada vez más intensa junto a activadores de blanqueo. En este caso, se espera, en particular, un buen poder de limpieza en manchas de té resistentes. En los últimos tiempos, encuentran aplicación catalizadores de blanqueo también en medida creciente en el blanqueo textil y del papel, así como en la síntesis química (reacciones de oxidación).
- 25 En el caso de estos catalizadores de blanqueo se trata, la mayoría de las veces, de compuestos con contenido en metales del hierro, cobalto o manganeso. Por una parte, se encuentran en uso compuestos relativamente sencillos tales como sales de metales (p. ej. acetatos de manganeso) o compuestos de coordinación tales como pentaminacetatos de cobalto y, por otra parte, son de particular interés complejos de metales de transición con
- 30 ligandos de cadena abierta o cíclicos, dado que superan en mucho el poder de blanqueo de los sistemas sencillos. De la serie de los catalizadores mencionados en último lugar, en particular complejos de manganeso o de hierro que contienen ligandos a base de triazaciclononano y sus derivados presentan una actividad particularmente blanqueante o un elevado poder de oxidación.
- 35 Ejemplos para la preparación y aplicación de complejos de metales de este tipo están descritos, entre otros, en los documentos US 2009/0126121, WO 2008/086937, US 2002/0066542, US 2001/0044402, US 2001/0025695, US 5.516.738, WO 2000/088063 y EP 0 530 870. Para su fácil manipulación durante la preparación, elaboración y aplicación es necesario, en muchos casos, emplear compuestos sólidos y poco higroscópicos. En este caso se han acreditado, en particular, catalizadores de blanqueo y oxidación que contienen iones antagonistas de gran volumen
- 40 tales como hexafluorofosfato, perclorato o tetrafenilborato. Complejos de este tipo se describen, p. ej., en los documentos EP 0 458 397, EP 0 458 398 y WO 96/06154.
- iones antagonistas de gran volumen tales como aniones hexafluorofosfato, perclorato o tetrafluoroborato conducen a complejos de metales cristalinos que precipitan de la mezcla de reacción y, por lo tanto, se pueden aislar de
- 45 manera sencilla. No son higroscópicos y, por lo tanto, se pueden incorporar fácilmente en detergentes y productos de limpieza en los que se distinguen por una buena estabilidad al almacenamiento. No obstante, las sales perclorato son en potencia explosivas, lo cual limita ampliamente su uso en productos de consumo. Por el contrario, los hexafluorofosfatos son la mayoría de las veces difícilmente solubles en agua, lo cual repercute negativamente sobre su comportamiento en algunos sectores de aplicación.
- 50 El documento US 5.274.147 da a conocer que iones antagonistas pequeños tales como aniones cloruro, sulfato o acetato conducen a productos oleosos. Éstos son fuertemente higroscópicos y, por lo tanto, se emplean preferiblemente en forma de disoluciones acuosas tal como se describe, p. ej., en el documento WO 2006/125517.
- 55 Lo ventajoso de los catalizadores mencionados en último lugar es su muy buena solubilidad en agua, así como su sencilla síntesis a gran escala. Lo desventajoso para su empleo en detergentes y productos de limpieza en forma de polvo o de pastillas es su fuerte higroscopicidad y, de resultado de ello, su mala aptitud de manipulación en forma de polvo que conduce a la formación de grumos. Ligado a ello se encuentra una mala estabilidad al almacenamiento física en aplicaciones sólidas o en forma de polvo.
- 60 Por lo tanto, existe una demanda de complejos de metales de transición bien solubles en agua, nada o poco

higroscópicos, a base de manganeso, así como de procedimientos para su preparación que puedan llevarse a cabo a gran escala.

5 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que complejos de manganeso especiales, en sí higroscópicos, con ligandos orgánicos, en particular a base de poliazacicloalcanos tales como, p. ej., triazaciclononano, y pequeños iones antagonistas tales como, p. ej., cloruro, sulfato o acetato, mediante la puesta en contacto tal como, por ejemplo, mezclado con o aplicación sobre una sal o sales de ácidos alquilbencenosulfónicos de cadena corta, consistiendo la cadena de alquilo en menos de tres átomos de carbono, se pueden transformar en compuestos nada o sólo poco higroscópicos.

10 En el marco de la presente invención, por "compuestos" se entienden composiciones sólidas a la temperatura ambiente (25°C) tales como, p. ej., mezclas sólidas. Éstas se presentan, por ejemplo, en forma de polvos o granulados.

15 Por lo tanto, objeto de la presente invención son composiciones, preferiblemente mezclas físicas, en forma sólida que contienen  
a) uno o varios compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1)



20 en donde

M, independientemente uno de otro, se elige de manganeso en la fase de oxidación III o IV,  
X, independientemente uno de otro, es una especie coordinante o de puenteo elegida de H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SH<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, SO, Cl<sup>-</sup>, N<sup>3-</sup>, SCN<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, RCOO<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup> y NR<sub>3</sub>, en donde R es un radical elegido de H, alquilo, preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y arilo, preferiblemente fenilo,

25 L, independientemente uno de otro, son ligandos orgánicos que en cada caso contienen al menos dos átomos de nitrógeno coordinados a manganeso,

z es un número entero de -4 a +4,

Y es un ion antagonista monovalente o multivalente elegido de cloruro, sulfato, hidrógeno-sulfato, nitrato y acetato (OAc), que conduce a la neutralidad de carga del complejo, y

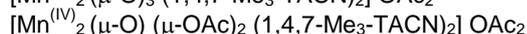
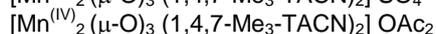
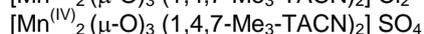
30 q es un número entero de 1 a 4, y

b) una o varias sales de la fórmula general R'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>Me, en donde R' es CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> y Me significa Na, K, Ca o Mg, caracterizado por que la relación molar de compuesto de complejo de manganeso de la fórmula general (1) a sal de la fórmula general R'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>Me asciende a 1 : 0,5 hasta 1 : 5, preferiblemente a 1 : 1 hasta 1 : 2.

35 Las composiciones de acuerdo con la invención no son o sólo son poco higroscópicas y se distinguen, entre otros, por una ventajosa estabilidad al almacenamiento. Se presentan en forma sólida a la temperatura ambiente.

40 En calidad de ligando L orgánico se prefiere uno que represente un anillo de al menos nueve miembros, en donde participan al menos dos, preferiblemente tres o cuatro átomos de nitrógeno en el anillo y se coordinan con el manganeso. Como ejemplos se pueden mencionar: 1,4,7-triazaciclononano (TACN), 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (1,4,7-Me<sub>3</sub>-TACN), 1,5,9-triazaciclododecano (TACD), 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano (1,5,9-Me<sub>3</sub>-TACD), 1,4,7,10-tetrazaciclododecano (ciclám), 1,4,7,10-tetrametil-1,4,7,10-tetrazaciclododecano (1,4,7,10-Me<sub>4</sub>-ciclám), 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (2-Me-1,4,7-Me<sub>3</sub>-TACN), 2-metil-1,4,7-triazaciclononano (2-Me-TACN) o 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonon-1-il)-etano (Me<sub>4</sub>-DTNE). Particularmente preferidos de este grupo son 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (1,4,7-Me<sub>3</sub>-TACN) y 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonon-1-il)-etano (Me<sub>4</sub>-DTNE). Particularmente preferido es 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (1,4,7-Me<sub>3</sub>-TACN).

50 Compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1) particularmente preferidos son



55  $[Mn^{(IV)} Mn^{(III)} (\mu-O)_3 (Me_4-DTNE)] SO_4$ .

Entre estos compuestos son de nuevo preferidos  $[\text{Mn}^{(\text{IV})}_2 (\mu\text{-O})_3 (1,4,7\text{-Me}_3\text{-TACN})_2] \text{Cl}_2$  (dicloruro de tri- $\mu$ -oxo-bis[(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononan)-manganeso(IV)]) y  $[\text{Mn}^{(\text{IV})}_2 (\mu\text{-O})_3 (1,4,7\text{-Me}_3\text{-TACN})_2] \text{SO}_4$  (sulfato de tri- $\mu$ -oxo-bis[(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononan)-manganeso(IV)]).

La síntesis de los compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1) tiene lugar de manera en sí conocida, p. ej. tal como se describe en el documento WO 2006/125517. En una forma de realización preferida, la reacción de una sal de manganeso bivalente con el ligando L tiene lugar en agua como disolvente para la formación de un compuesto de coordinación a base de la sal de manganeso(II) y el ligando L, a continuación el compuesto de coordinación de manganeso(II) formado se oxida con un agente oxidante, manteniéndose al mismo tiempo un valor del pH de al menos 11 y preferiblemente de al menos 12 para la transformación del manganeso de la fase bivalente a la fase trivalente y/o tetravalente. Mediante la subsiguiente adición de un ácido orgánico o inorgánico, el valor del pH se ajusta a un valor de  $\leq 9,0$ . Óxidos o hidróxidos de manganeso eventualmente formados se separan mediante filtración.

En este procedimiento se hace reaccionar una sal de manganeso(II) soluble en agua, preferiblemente del grupo de los acetatos, cloruros, nitratos y sulfatos, por ejemplo diacetato de manganeso, dicloruro de manganeso, sulfato de manganeso o nitrato de manganeso con un compuesto ligando L, preferiblemente en la relación molar de 4 : 1 a 1 : 2, de manera particularmente preferida en la relación molar de 2 : 1 a 1 : 1 y, de manera particularmente preferida, en la relación molar de 1,5 : 1 a 1 : 1.

La reacción de la sal de manganeso(II) con el ligando L se lleva a cabo en agua como único disolvente. Se emplea sólo tanta cantidad de agua que por cada 100 partes en peso de agua estén presentes al menos 15 partes en peso de sal de manganeso(II) más compuesto de ligando. El límite superior de la concentración de sal de manganeso(II) y compuesto de ligando puede encontrarse en un valor muy elevado, dado que ésta y las reacciones ulteriores pueden llevarse a cabo tanto en disolución como también en suspensión (dispersión). El límite superior de la concentración viene dado, por lo tanto, esencialmente por la aptitud de agitación de las mezclas de reacción. La sal de manganeso(II) y el ligando se emplean, por consiguiente, juntos en una cantidad de preferiblemente 15 a 500 partes en peso, de manera particularmente preferida de 20 a 200 partes en peso por cada 100 partes en peso de agua. La reacción de la sal de manganeso(II) con el ligando L en agua se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 10 a 30°C de manera particularmente preferida de 15 a 25°C (temperatura ambiente) y a la presión atmosférica. Esta etapa conduce a la formación de un compuesto de coordinación disuelto en la mezcla de disolventes a base de la sal de manganeso(II) y del compuesto de ligando.

A continuación, el compuesto de coordinación de manganeso(II) es oxidado a un valor del pH de 11 a 14, preferiblemente de 12 a 13, incorporándose preferiblemente al mismo tiempo el agente oxidante y la base para el ajuste del valor del pH indicado. La oxidación se lleva a cabo preferiblemente mediante incorporación por mezclado simultánea de un agente oxidante del grupo aire, oxígeno puro, peróxido de hidrógeno, peróxido de metal alcalino y permanganato de metal alcalino, y de un hidróxido de metal alcalino en la disolución obtenida en la etapa a) conservando el valor del pH indicado. Preferiblemente, la oxidación se lleva a cabo mediante incorporación por mezclado de una mezcla (preparada) consistente en una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 0,5 a 35% en peso, preferiblemente al 3 a 20% en peso, y una disolución acuosa de hidróxido de metal alcalino (sodio o potasio) al 5 a 40% en peso, preferiblemente al 10 a 30% en peso. En lo que concierne a la temperatura y a la presión, la oxidación se lleva a cabo preferiblemente a 3 hasta 15°C, de manera particularmente preferida a 5 hasta 10°C y a la presión atmosférica. En este caso, el manganeso bivalente empleado se oxida a la fase trivalente o preferiblemente a la fase tetravalente.

A continuación, la mezcla de reacción se ajusta a pH 5 a 9, preferiblemente a pH 6 a 8 mediante la adición de un ácido orgánico o inorgánico tal como ácido acético, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico.

Los compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1) obtenidos pueden aislarse a continuación mediante la separación del agua.

Un ácido alquilbencenosulfónico particularmente preferido que se fundamenta en una o varias sales de la fórmula general  $\text{R}'\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Me}$ , en donde  $\text{R}'$  es  $\text{CH}_3$  o  $\text{C}_2\text{H}_5$  y Me significa Na, K, Ca o Mg, es el ácido toluenosulfónico. Por el contrario, mezclas de complejos de manganeso de este tipo con alquilbencenosulfonatos de cadena más larga, pero también con alquilsulfonatos de cadena más larga o con alquilsulfatos de cadena más larga, en donde "alquilo de cadena más larga" significa, en particular, alquilo con más de 2 átomos de carbono, se manifiestan como inadecuados para su empleo técnico, dado que son higroscópicas y durante la preparación y elaboración tienden al apelmazamiento y presentan una estabilidad al almacenamiento insuficiente.

En una forma de realización preferida de la invención, las composiciones de acuerdo con la invención contienen una sal de la fórmula general  $R'-C_6H_4-SO_3Me$ , en donde  $R'$  es  $CH_3$  y  $Me$  significa  $Na$ .

5 En otra forma de realización preferida de la invención, las composiciones de acuerdo con la invención presentan una cantidad total de uno o de los varios compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1) y de una o de las varias sales de la fórmula general  $R'-C_6H_4-SO_3Me$ , en donde  $R'$  es  $CH_3$  o  $C_2H_5$  y  $Me$  significa  $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$  o  $Mg$ , de  $\geq 70,0\%$  en peso, preferiblemente de  $\geq 75,0\%$  en peso, de manera particularmente preferida de  $\geq 77,0\%$  en peso y, de manera particularmente preferida, de  $\geq 78,0\%$  en peso. El límite superior para las cantidades totales recién indicadas puede ascender a  $100\%$  en peso y es preferiblemente de  $99,9\%$  en peso. Otros límites superiores  
10 preferidos para las cantidades totales recién mencionadas son, en particular cuando las composiciones de acuerdo con la invención contienen otros componentes tales como, p. ej., sales inorgánicas,  $98,9\%$  en peso u  $89,9\%$  en peso.

15 En otra forma de realización preferida de la invención, las composiciones de acuerdo con la invención contienen una o varias sales inorgánicas. En la medida en que las composiciones de acuerdo con la invención contengan una o varias sales inorgánicas, éstas están contenidas en las composiciones de acuerdo con la invención preferiblemente en una cantidad de  $1$  a  $25\%$  en peso y, de manera particularmente preferida, en una cantidad de  $10$  a  $20\%$  en peso. Entre las sales inorgánicas se prefieren cloruro de sodio y sulfato de sodio.

20 En otra forma de realización preferida de la invención, las composiciones de acuerdo con la invención presentan una cantidad total de uno o de los varios compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1), de una o de las varias sales de la fórmula general  $R'-C_6H_4-SO_3Me$ , en donde  $R'$  es  $CH_3$  o  $C_2H_5$  y  $Me$  significa  $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$  o  $Mg$ , y de una o de las varias sales inorgánicas eventualmente contenidas en la composición, de  $\geq 95,0\%$  en peso, de manera particularmente preferida de  $\geq 97,0\%$  en peso y, de manera particularmente preferida, de  $\geq 98,0\%$  en peso. El límite superior para las cantidades totales recién indicadas puede ascender a  $100\%$  en peso. Un límite superior preferido para las cantidades totales recién indicadas es  $99,9\%$  peso. En la medida en que las composiciones de acuerdo con la invención no contengan sales inorgánicas, las cantidades totales recién mencionadas se refieren a la suma de las cantidades de uno o de los varios compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1) y de una o de las varias sales de la fórmula general  $R'-C_6H_4-SO_3Me$ , en donde  
25  $R'$  es  $CH_3$  o  $C_2H_5$  y  $Me$  significa  $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$  o  $Mg$ . En la medida en que las composiciones de acuerdo con la invención contengan, sin embargo, una o varias sales inorgánicas, las cantidades totales recién mencionadas se refieren a la suma de las cantidades de uno o de los varios compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1) y de una o de las varias sales de la fórmula general  $R'-C_6H_4-SO_3Me$ , en donde  $R'$  es  $CH_3$  o  $C_2H_5$  y  $Me$  significa  $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$  o  $Mg$ , y de una o de las varias sales inorgánicas.  
30

35 Preferiblemente, las composiciones de acuerdo con la invención contienen agua en una cantidad de  $\leq 5,0\%$  en peso. De manera particularmente preferida, las composiciones de acuerdo con la invención contienen agua en una cantidad de  $\leq 3,0\%$  en peso, y de manera particularmente preferida, en una cantidad de  $\leq 2,0\%$  en peso. Las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser anhidras. Un límite inferior preferido para las cantidades de agua recién indicadas es  $0,1\%$  en peso.  
40

En otra forma de realización preferida de la invención, las composiciones de acuerdo con la invención se componen de uno o de los varios compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1) y de una o de las varias sales de la fórmula general  $R'-C_6H_4-SO_3Me$ , en donde  $R'$  es  $CH_3$  o  $C_2H_5$  y  $Me$  significa  $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$  o  $Mg$ , así como eventualmente de una o varias de las sales inorgánicas y, eventualmente agua, en las pequeñas cantidades arriba mencionadas.  
45

En una forma de realización particularmente preferida de la invención, las composiciones de acuerdo con la invención se componen de uno o de los varios compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1), de una o de las varias sales de la fórmula general  $R'-C_6H_4-SO_3Me$ , en donde  $R'$  es  $CH_3$  o  $C_2H_5$  y  $Me$  significa  $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$  o  $Mg$ , y agua, en las pequeñas cantidades arriba mencionadas.  
50

En otra forma de realización particularmente preferida de la invención, las composiciones de acuerdo con la invención se componen de uno o de los varios compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1), de una o de las varias sales de la fórmula general  $R'-C_6H_4-SO_3Me$ , en donde  $R'$  es  $CH_3$  o  $C_2H_5$  y  $Me$  significa  $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$  o  $Mg$ , de una o de varias sales inorgánicas y agua, en las pequeñas cantidades arriba mencionadas.  
55

En otra forma de realización preferida de la invención, las composiciones de acuerdo con la invención se presentan en forma de un polvo o granulado. En una forma de realización particularmente preferida de la invención, se presentan en forma de un granulado. En una forma de realización particularmente preferida de la invención, los granulados de acuerdo con la invención están recubiertos con una capa de revestimiento.  
60

Las cantidades totales arriba mencionadas de uno o de los varios compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1) y de una o de las varias sales de la fórmula general  $R'-C_6H_4-SO_3Me$ , en donde  $R'$  es  $CH_3$  o  $C_2H_5$  y  $Me$  significa  $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$  o  $Mg$ , así como las cantidades totales arriba mencionadas de uno o de los varios compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1) y de una o de las varias sales de la fórmula general  $R'-C_6H_4-SO_3Me$ , en donde  $R'$  es  $CH_3$  o  $C_2H_5$  y  $Me$  significa  $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$  o  $Mg$ , y de una o de las varias sales inorgánicas eventualmente contenidas de manera adicional en las composiciones de acuerdo con la invención (así como también las cantidades arriba mencionadas para las sales inorgánicas solas) se refieren, p. ej., a composiciones de acuerdo con la invención en forma no granulada. Sin embargo, también se pueden referir a composiciones de acuerdo con la invención en forma granulada, cuando éstas hayan sido preparadas sin un coadyuvante de granulación tal como, por ejemplo, un agente aglutinante. Sin embargo, en la medida en que para la granulación se hayan utilizado coadyuvantes de granulación, las cantidades mencionadas se refieren a la cantidad total de las composiciones de acuerdo con la invención, menos este coadyuvante de granulación. De igual manera, se han de tener en cuenta los materiales de revestimiento utilizados eventualmente para el revestimiento de granulados. Las cantidades de agua arriba indicadas se refieren, en cambio, a todas las composiciones de acuerdo con la invención, es decir, por ejemplo también a granulados preparados con ayuda de coadyuvantes de granulación y a granulados revestidos.

Otro objeto de la presente invención es también un procedimiento para la preparación de las composiciones de acuerdo con la invención.

Los compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1) obtenidos pueden aislarse, por ejemplo después de su preparación y de su obtención en agua, mediante separación del agua y pueden ponerse en contacto mediante mezclado íntimo bajo la exclusión de humedad o bien de agua en forma sólida con alquilbencenosulfonatos sólidos de la fórmula general  $R'-C_6H_4-SO_3Me$ , en donde  $R'$  es  $CH_3$  o  $C_2H_5$  y  $Me$  significa  $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$  o  $Mg$ .

Sin embargo, preferiblemente se pone en contacto una disolución acuosa de los compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1) con un alquilbencenosulfonato de la fórmula general  $R'-C_6H_4-SO_3Me$ , en donde  $R'$  es  $CH_3$  o  $C_2H_5$  y  $Me$  significa  $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$  o  $Mg$ . En este caso, es particularmente preferido toluenosulfonato de sodio. Esta puesta en contacto puede suceder de múltiples maneras.

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, alquilbencenosulfonato de la fórmula general  $R'-C_6H_4-SO_3Me$ , en donde  $R'$  es  $CH_3$  o  $C_2H_5$  y  $Me$  significa  $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$  o  $Mg$ , sólido o disuelto o suspendido en agua, se añade a la disolución del compuesto de complejo de manganeso de la fórmula general (1) y, a continuación, la mezcla se convierte en una forma sólida mediante separación del agua. Esto puede suceder mediante concentración por evaporación o mediante secado por pulverización convencional.

En una forma de realización particularmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se mezcla una disolución acuosa del compuesto de complejo de manganeso de la fórmula general (1) con una disolución o suspensión acuosa al 30 a 80% en peso de los alquilbencenosulfonatos de la fórmula general  $R'-C_6H_4-SO_3Me$ , en donde  $R'$  es  $CH_3$  o  $C_2H_5$  y  $Me$  significa  $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$  o  $Mg$ , a 5 hasta 100°C, preferiblemente a 15 hasta 50°C, ascendiendo la relación molar de compuesto de complejo de manganeso de la fórmula general (1) a alquilbencenosulfonato a 1 : 1 hasta 1 : 2. La mezcla puede ser secada a continuación mediante separación del agua.

En otra forma de realización particularmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, los compuestos de complejo de manganeso de la fórmula general (1) disueltos se someten a un secado por pulverización mezclados homogéneamente con una disolución o suspensión acuosa de los alquilbencenosulfonatos de la fórmula general  $R'-C_6H_4-SO_3Me$ , en donde  $R'$  es  $CH_3$  o  $C_2H_5$  y  $Me$  significa  $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$  o  $Mg$ , encontrándose la temperatura de salida del gas en el intervalo de 100°C a 150°C. El sólido (compuesto) en forma de polvo de acuerdo con la invención, así obtenido, se distingue por una escasa higroscopicidad y puede continuar elaborándose sin tomar medidas de precaución adicionales (exclusión de la humedad).

En otra forma de realización particularmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se combina homogéneamente una mezcla acuosa a base de compuesto de complejo de manganeso de la fórmula general (1) y alquilbencenosulfonato de la fórmula general  $R'-C_6H_4-SO_3Me$ , en donde  $R'$  es  $CH_3$  o  $C_2H_5$  y  $Me$  significa  $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$  o  $Mg$ , con una disolución o dispersión acuosa de una sal inorgánica, por ejemplo  $Na_2SO_4$ , y se somete a un secado por pulverización, encontrándose la temperatura de salida del gas en el intervalo de 100°C a 150°C.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención arriba descrito y la creación, conseguida con el mismo, de una composición de acuerdo con la invención, se alcanza una reducción significativa de la higroscopicidad y, con

ello, una mejora considerable de la estabilidad al almacenamiento de los compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1), por lo demás fuertemente higroscópicos.

5 Con el fin de continuar mejorando la estabilidad al almacenamiento de las composiciones de acuerdo con la invención, es ventajoso emplear las composiciones de acuerdo con la invención en forma granulada.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden comprimirse, compactarse y desmenuzarse con cuidado hasta tamaños de granulado de 200 a 2000  $\mu\text{m}$ , por ejemplo con o sin la adición de un aglutinante.

10 Asimismo adecuada es una granulación constitutiva en el mezclador, por ejemplo en el mezclador reja de arado, mezclador de capa de anillo o mezclador intensivo bajo la adición de un aglutinante, en particular un sistema aglutinante anhidro, por ejemplo de un alcohol graso-poliglicoléter o de un poliglicoléter tal como PEG 6000.

15 Además, composiciones en forma de polvo de acuerdo con la invención pueden someterse, con o sin la adición de un aglutinante, a una granulación de moldeo mediante matrices en la extrusora, pero también mediante prensas de muelas anulares, molinos de ruedas verticales, eventualmente también con un esferonizador dispuesto a continuación. De igual manera, se puede granular la sustancia sólida secada de la reacción de precipitación arriba descrita o bien el polvo seco obtenido mediante secado por pulverización.

20 Además, una disolución o una suspensión acuosa de las composiciones de acuerdo con la invención puede transformarse, mediante granulación en lecho móvil, en una forma de partícula (granulado).

Para el aumento adicional de la estabilidad al almacenamiento, es ventajoso revestir los granulados de las composiciones de acuerdo con la invención con sustancias de revestimiento.

25 Como material de revestimiento se adecúan todas las sustancias formadoras de película, preferiblemente ceras, siliconas, ácidos grasos, jabones, tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos, así como polímeros aniónicos y catiónicos, p. ej. ácidos poliacrílicos. Mediante el uso de estos materiales de revestimiento puede retardarse, entre otros, el comportamiento en disolución, con el fin de impedir de este modo, al comienzo del proceso de lavado, también interacciones entre el activador de blanqueo y un sistema enzimático que pueda estar contenido, por ejemplo, en una formulación detergente. Si el granulado reglamentario debe encontrar aplicación en detergentes para lavavajillas, se adecúan para ello ante todo ceras con puntos de fusión de 40 a 50°C.

35 Materiales de revestimiento de carácter ácido aumentan la estabilidad al almacenamiento de los granulados en formulaciones con contenido en percarbonato y altamente alcalinas y reprimen deterioros del color mediante manchas. Asimismo, son posibles adiciones de un colorante.

40 La aplicación de los materiales de revestimiento tiene lugar, por norma general, mediante pulverización de los materiales de revestimiento fundidos o disueltos en un disolvente. El material de revestimiento se aplica sobre el núcleo del granulado preferiblemente en cantidades de 0,1 a 20% en peso, y de manera particularmente preferida en cantidades de 1 a 10% en peso, referidas al peso total del granulado revestido.

45 En una forma de realización particularmente preferida del procedimiento de acuerdo con invención, la una o las varias sales de la fórmula general  $\text{R}'\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Me}$ , en donde  $\text{R}'$  es  $\text{CH}_3$  o  $\text{C}_2\text{H}_5$  y Me significa Na, K, Ca o Mg, se añaden a una disolución o dispersión acuosa que contiene el uno o los varios compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1) y eventualmente, de manera adicional, una o varias sales inorgánicas, todos los componentes se mezclan y a continuación se secan y, en el caso de que la composición se presente como granulado eventualmente revestido, se une a ello una etapa de granulación y, eventualmente, una etapa de revestimiento.

50 Las composiciones de acuerdo con la invención se distinguen por una buena estabilidad al almacenamiento en formulaciones detergentes, de productos de limpieza y de agentes desinfectantes en forma de polvo. Son ideales para su empleo en detergentes de alto poder, sales quitamanchas, detergentes para lavavajillas, productos de limpieza para todo uso en forma de polvo y productos de limpieza de dentaduras.

55 Las composiciones de acuerdo con la invención, p. ej. en forma de granulados, pueden encontrar en particular aplicación, en calidad de catalizadores de la oxidación, como componentes de agentes de blanqueo en detergentes y productos de limpieza en el hogar o en lavanderías industriales, junto a ello en el blanqueo textil y de papel, así como en reacciones de oxidación industriales.

Las composiciones de acuerdo con la invención no son nada o sólo son poco higroscópicas, son bien estables al almacenamiento y se distinguen, con respecto a complejos de hexafluorofosfato, por su mejor solubilidad en agua. Por lo tanto, se adecúan, en particular, para su empleo en productos en forma de polvo o de pastillas tales como detergentes para lavavajillas, en los que se emplean en combinación con una fuente de peróxido tal como peróxido de hidrógeno, percarbonato o perboratos en aplicaciones acuosas.

Otro objeto de la presente invención es, por lo tanto, también el uso de una composición de acuerdo con la invención como catalizador de oxidación o de blanqueo, en particular en detergentes o productos de limpieza.

La invención se explica con mayor detalle a continuación con ayuda de Ejemplos y Ejemplos Comparativos, no debiendo, sin embargo, entenderse a éstos como limitantes.

#### Ejemplo Comparativo 1

39,6 g de dicloruro de manganeso-4-hidrato (0,2 mol) se disponen en 110 g de agua en un matraz de 1 litro y se mezclan con 34,3 g de 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (0,2 mol). La disolución se enfría y se combina a 10 hasta 15°C con una mezcla a base de 60,3 g (0,301 mol) de lejía de sosa al 20% en peso y 226,7 g (0,2 mol) de disolución de peróxido de hidrógeno al 3% en peso. Después de finalizada la adición, la mezcla de reacción (pH > 12,5) se ajusta a un valor del pH de 6 con ácido clorhídrico acuoso. Los sólidos (óxidos/hidróxidos de manganeso) de la mezcla de reacción se filtran con succión, y el filtrado obtenido se concentra por completo. Los sólidos (óxidos/hidróxidos de manganeso) de la mezcla de reacción se filtran en vacío, y el filtrado obtenido se concentra por completo. El residuo de color pardo rojizo se disuelve en etanol, y los componentes insolubles (p. ej. cloruro de sodio) se separan. La concentración por evaporación completa del disolvente proporciona 56,2 g (95%) de dicloruro de tri- $\mu$ -oxo-bis[(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano)-manganeso(IV)] en forma de un polvo pardo rojizo, fuertemente higroscópico.

En el caso de almacenamiento al aire libre, el producto absorbe a la temperatura ambiente, en el espacio de 24 horas, > 17% en peso de agua y se licúa.

#### Ejemplo 1

El compuesto anterior dicloruro de tri- $\mu$ -oxo-bis[(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano)-manganeso(IV)] se prepara análogamente al Ejemplo Comparativo 1 y se aísla en forma pura como un polvo pardo-rojizo. 4,7 g (8 mmol) del mismo se disuelven en 50 ml de agua y se mezclan con 3,1 g (16 mmol) de sal sódica del ácido toluen-4-sulfónico (Merck). Se continúa agitando durante 1 hora a la temperatura ambiente y, a continuación, se concentra hasta sequedad en el evaporador rotatorio. Se obtienen 7,8 g de un sólido violeta cristalino que después de almacenamiento durante 14 días a 38°C y una humedad relativa del aire del 70%, ha absorbido 1,8% en peso de agua y, con ello, permanece siendo capaz de fluir.

#### Ejemplo 2

Análogamente al Ejemplo Comparativo 1, una disolución acuosa de 0,2 mol de dicloruro de tri- $\mu$ -oxo-bis[(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano)-manganeso(IV)] se prepara en agua y se libera de óxidos/hidróxidos de manganeso. Las sales (cloruro de sodio) contenidas de modo condicionado por la reacción permanecen en la disolución. A 25°C se añaden 0,4 mol (77,6 g) de sal sódica de ácido toluen-4-sulfónico sólido (Merck) y se continúa agitando durante 30 minutos. La disolución roja oscura transparente se concentra a continuación por evaporación hasta sequedad. Después del secado en el armario de secado en vacío, se obtiene un sólido rojo violeta cristalino con un rendimiento de 92,7%, una mezcla a base de dicloruro de tri- $\mu$ -oxo-bis[(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano)-manganeso(IV)], toluen-sulfonato de sodio y cloruro de sodio. En el caso de almacenamiento al aire libre, este producto absorbe en el espacio de 5 días aprox. 2% en peso de agua, permanece siendo cristalino y capaz de fluir.

#### Ejemplo Comparativo 2

Se procede según el Ejemplo 2, pero en lugar del ácido toluen-4-sulfónico sódico se añade cumolsulfonato sódico (intercambio equimolar de ácido toluen-4-sulfónico sódico por cumolsulfonato sódico). Después de la concentración por evaporación a 50°C se obtiene un sólido de color rojo pardo que después de 5 días absorbe 7,1% en peso de agua y con ello se apelmaza.

#### Ejemplo Comparativo 3

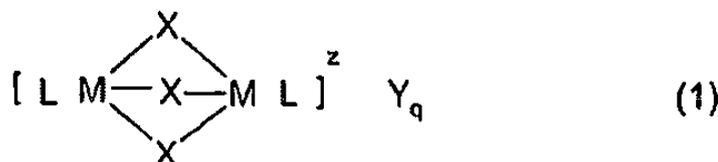
4,4 g (7,5 mmol) de dicloruro de tri- $\mu$ -oxo-bis[(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano)-manganeso(IV)], aislado

conforme al Ejemplo Comparativo 1, se disuelven en 50 ml de agua y se añaden 4,3 g (15 mmol) de dodecilsulfato sódico. Se continúa agitando durante 1 hora a la temperatura ambiente y, a continuación, se concentra hasta sequedad en el evaporador rotatorio. Se obtienen 8,7 g de un sólido rojo cristalino que después de almacenamiento durante 5 días absorbe a la temperatura ambiente 8,7% en peso de agua y con ello se apelmaza.

## REIVINDICACIONES

1.- Composición en forma sólida que contiene

a) uno o varios compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1)



5 en donde

M, independientemente uno de otro, se elige de manganeso en la fase de oxidación III o IV,

X, independientemente uno de otro, es una especie coordinante o de puenteo elegida de H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SH<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, SO, Cl<sup>-</sup>, N<sup>3-</sup>, SCN<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, RCOO<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup> y NR<sub>3</sub>, en donde R es un radical elegido de H, alquilo y arilo,

10 L, independientemente uno de otro, son ligandos orgánicos que en cada caso contienen al menos dos átomos de nitrógeno coordinados a manganeso,

z es un número entero de -4 a +4,

Y es un ion antagonista monovalente o multivalente elegido de cloruro, sulfato, hidrógeno-sulfato, nitrato y acetato, que conduce a la neutralidad de carga del complejo, y

15 q es un número entero de 1 a 4, y

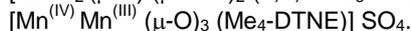
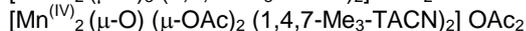
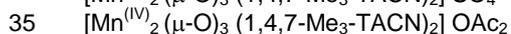
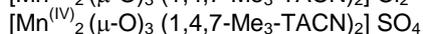
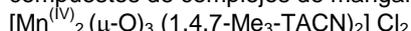
b) una o varias sales de la fórmula general R'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>Me, en donde R' es CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> y Me significa Na, K, Ca o Mg,

20 caracterizado por que la relación molar de compuesto de complejo de manganeso de la fórmula general (1) a sal de la fórmula general R'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>Me asciende a 1 : 0,5 hasta 1 : 5.

25 2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que L en uno o en los varios compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1) es un ligando orgánico que representa un anillo de al menos nueve miembros, en donde participan al menos dos, preferiblemente tres o cuatro átomos de nitrógeno en el anillo y se coordinan con el manganeso.

30 3.- Composición según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que L en uno o en los varios compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1) se elige de 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano y 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonon-1-il)-etano.

4.- Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el uno o los varios compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1) se eligen de los siguientes compuestos:



40 5.- Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que contiene una sal de la fórmula general R'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>Me, en donde R' es CH<sub>3</sub> y Me significa Na.

45 6.- Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que presenta una cantidad total de uno o de los varios compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1) y de una o de las varias sales de la fórmula general R'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>Me, en donde R' es CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> y Me significa Na, K, Ca o Mg, de ≥ 70,0% en peso.

7.- Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que contiene una o varias sales inorgánicas.

50 8.- Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que contiene agua en una cantidad de ≤ 5,0% en peso.

9.- Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que está presente en forma de

un granulado.

10.- Granulado según la reivindicación 9, caracterizado porque está recubierto con una capa de revestimiento.

- 5 11.- Procedimiento para la preparación de una composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la una o las varias sales de la fórmula general  $R'-C_6H_4-SO_3Me$ , en donde  $R'$  es  $CH_3$  o  $C_2H_5$  y Me significa Na, K, Ca o Mg, se añaden a una disolución o dispersión acuosa que contiene el uno o los varios compuestos de complejos de manganeso de la fórmula general (1) y eventualmente, de manera adicional, una o varias sales inorgánicas, todos los componentes se mezclan y a continuación se secan y, en el caso de que la
- 10 la composición se presente como granulado eventualmente revestido, se une a ello una etapa de granulación y, eventualmente, una etapa de revestimiento.

12.- Uso de una composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10 en calidad de catalizador de oxidación o de blanqueo, en particular en detergentes o productos de limpieza.